



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 17 098 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**H 01 F 1/09**  
C 22 C 38/08  
C 22 F 1/10  
C 23 C 8/10  
// G11B 5/187

②1 Aktenzeichen: P 42 17 098.2  
②2 Anmeldetag: 22. 5. 92  
④3 Offenlegungstag: 26. 11. 92

DE 42 17 098 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
24.05.91 JP P 3-120469

⑦1 Anmelder:  
Alps Electric Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

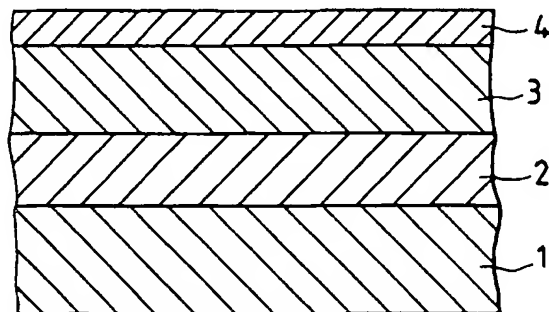
⑦4 Vertreter:  
Klunker, H., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Schmitt-Nilson, G.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Hirsch, P., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Uehara, Toshio, Nagaoka, Niigata, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 **Magnetkernvorrichtung und Verfahren zu ihrer Herstellung**

⑤7 Eine Magnetkernvorrichtung ist aufgebaut aus: einem aus einer magnetischen Legierung vom Fe-Ni-Typ gebildeten Kern (1), einer auf dem Kern (1) ausgebildeten, NiO und FeO enthaltenden Basisoxidschicht (2), einer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enthaltenden Zwischenoxidschicht (3), und einer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltenden Oberflächenoxidschicht (4). Die Magnetkernvorrichtung ist verbessert hinsichtlich Abriebfestigkeit und Haftung der Oxidbeschichtung, die bei einem üblichen, aus einer magnetischen Legierung vom Fe-Ni-Typ gebildeten Kern unbefriedigend sind.



DE 42 17 098 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Magnetkernvorrichtung mit einer Oxidbeschichtung, die eine verbesserte Abriebfestigkeit und günstige Hafteigenschaften erzielt durch Regulieren der Zusammensetzung der Oxidbeschichtung auf dem Kern einer magnetischen Legierung vom Fe-Ni-Typ und der Oxidationsbedingungen bei der Bildung der Oxidbeschichtung.

Als Kernmaterialien für Magnetköpfe werden magnetische Materialien wie Permalloy (eingetragenes Warenzeichen), Sendust (eingetragenes Warenzeichen), Ferrit und amorphe Materialien verwendet. Permalloy (eine magnetische Legierung vom Fe-Ni-Typ) ist günstig hinsichtlich magnetischer Eigenschaften, aber unbefriedigend hinsichtlich Abriebfestigkeit. Daher wird, um die Abriebfestigkeit eines Kerns aus einer magnetischen Legierung vom Fe-Ni-Typ zu verbessern, auf der Oberfläche eines solchen Kerns eine Oxidbeschichtung ausgebildet, indem man ihn in Sauerstoffgas, in der Atmosphäre oder in Dampf wärmebehandelt.

Es ist jedoch wahrscheinlich, daß dieser die Abriebfestigkeit verbessernde Effekt durch eine Oxidationsbehandlung in Abhängigkeit von den Bedingungen variiert. Unter manchen Bedingungen wird keine Verbesserung der Abriebfestigkeit erhalten, und Abblättern der gebildeten Oxidbeschichtung kann auftreten. So verschlechtern sich die Leistung und Qualität der Magnetkernvorrichtung, und die Produktion wird gehemmt.

Permalloy ist eine Legierung vom Fe-Ni-Typ, die 75 bis 85 Gewichts-% Ni und 10 bis 15 Gewichts-% Fe enthält, sowie weiterhin Nb, Mn, Al, Cr etc., um die magnetischen Eigenschaften und die Bearbeitbarkeit zu verbessern. Die Metalloxide von Permalloy sind hauptsächlich Fe- und Ni-Oxide. Fig. 2 zeigt eine Analyse der Metalloxide.

Eine Beschichtung aus Fe- und Ni-Oxiden, wie sie unterhalb 570°C ausgebildet wird, ist in Fig. 4 gezeigt. Eine Basisoxidschicht 6 aus einer NiO-Schicht wird auf der Oberfläche eines Kerns 5 ausgebildet. Eine Zwischenoxidschicht 7 aus einer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht und eine Oberflächenoxidschicht 8 aus einer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht werden auf der Basischicht 6 ausgebildet. Die Beschichtung wird dünn und porös.

Wenn ein Metall oder eine Legierung in einer oxidierenden Atmosphäre wie Sauerstoffgas oder der natürlichen Atmosphäre erhitzt wird, reagiert das Metall oder die Legierung im allgemeinen mit Sauerstoff unter Bildung von Metalloxiden (Belag, Schicht, Schuppen). Damit die Oxidation fortschreitet, muß der Sauerstoff das Metall oder die Legierung durch das auf der Oberfläche des Metalls oder der Legierung gebildete Metalloxid hindurch erreichen.

Die Ionenradien von Metallen sind jedoch im allgemeinen kleiner als der Ionenradius von Sauerstoff. Daher diffundieren im allgemeinen Metallionen schneller nach außen als Sauerstoffionen nach innen diffundieren.

Die Merkmale der in Fig. 5 veranschaulichten Eisenoxide sind folgendemmaßen:

FeO (Wüstit-Schicht) als ein Halbleiter vom p-Typ mit Metalldefizit;

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit-Schicht) als Halbleiter vom n-Typ mit Sauerstoffdefizit; und

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hämatit-Schicht) als Halbleiter vom n-Typ mit Sauerstoffdefizit.

Beim Halbleiter vom p-Typ kommt es darauf an, wie groß der Sauerstoff-Partialdruck ist, beim Halbleiter vom n-Typ jedoch nicht. Weil sich die Fehlstellen in der

FeO-Schicht viel schneller bewegen als die Fehlstellen in anderen Schichten (der Zwischenoxidschicht 3 und der Oberflächenoxidschicht 4), wird die FeO-Schicht viel dicker als die anderen Schichten. Das Dicke-Verhältnis der drei Schichten ist:

$$\text{FeO} : \text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 95 : 4 : 1.$$

Wenn die Spannung in der Oxidbeschichtung größer wird als die Bruchfestigkeit des Oxids, wenn die dichte Oxidbeschichtung bei der isothermen Oxidierung dicker wird, ist es wahrscheinlich, daß die Beschichtung reißt oder abblättert.

Die innere Spannung der Beschichtung wird verursacht von: Oberflächenspannung; elektrische Verwindungsspannung in der Beschichtung; Volumenunterschied zwischen Metall und Oxid; Hydratisierung und Dehydratisierung; Einschlüsse; etc. Die innere Spannung der Beschichtung ist

$$P - P_0 = (e(\epsilon - 1)/8\pi)(E^2 - r)/x$$

mit

P = senkrechte Belastung auf die Beschichtungsfläche

P<sub>0</sub> = äußerer Luftdruck

ε = dielektrische Konstante der Beschichtung (= 2 bis 15)

r = Oberflächenspannung

x = Dicke der Beschichtung

E = Stärke des elektrischen Felds.

In der obigen Formel bezeichnet der erste Ausdruck die Wirkung der elektrischen Verwindung und der zweite Ausdruck die Wirkung der Oberflächenspannung.

Daher verliert die FeO-Schicht ihre Anhaftung an das Metall des Kernmaterials trotz ihrer vergleichsweise hohen Plastizität. Eine solch schnelle Schichtbildung erhöht die damit verbundene Spannung, was physische Defekte in der äußeren Schicht verursacht und so zum Eindringen von Gasmolekülen führt.

Das Oxid NiO kann ungeachtet von Temperaturerhöhung und Sauerstoff-Partialdruck erhalten werden. NiO ist ein Halbleiter vom p-Typ mit Metalldefizit.

Weiterhin wird, da NiO einen thermischen Expansions-Koeffizienten besitzt, der sich von dem von Permalloy wesentlich unterscheidet, wie in Fig. 6 gezeigt, es in der Schichtstruktur einer hohen thermischen Belastung unterworfen. Diese Faktoren können auch die Oxidbeschichtung instabil machen und die Anhaftung zwischen dem Kern 1 und der Basisoxidschicht 2, die aus NiO-Schicht und FeO-Schicht zusammengesetzt ist, verringern.

Bruch oder Abblättern der Oxidbeschichtung ist insbesondere wahrscheinlich unter Trennbedingungen wie: Heiz- und Kühlzyklen; schnelles Aufheizen und schnelles Abkühlen. Bruch und Abblättern der Beschichtung werden verursacht durch thermische Spannung, die von verschiedenen thermischen Expansions-Koeffizienten von Oxiden und Legierungen herrührt. Die thermische Spannung ist insbesondere dann groß, wenn Legierung und Oxid während des Kühlvorgangs nach Oxidation bei hoher Temperatur schrumpfen.

Wenn zum Beispiel beide Seiten einer Legierungsplatte mit Oxiden beschichtet sind, ist die durch eine Temperatur-Differenz ΔT in den Oxiden hervorgerufene Spannung

$$\sigma_0 = (E_0(\alpha_0 - \alpha_M)\Delta T) / [1 + 2(E_0/E_M)(\tau_0/\tau_M)]$$

mit

$\alpha$  = Koeffizient über eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen der Oxidationstemperatur und der Kühltemperatur

$E$  = Elastizitätsmodul

$\tau$  = Dicke

(Die Kennzeichnungen 0 und M stehen für eine Oxidbeschichtung bzw. eine Legierung).

Wenn  $\tau_0$  wesentlich kleiner als  $\tau_M$  ist, ist

$$\sigma_0 = E_0(\alpha_0 - \alpha_M)\Delta T$$

Daher hängen Brechen und Abblättern der Oxidbeschichtung während der Heizzyklen wesentlich vom Ausmaß der Temperaturdifferenz und der Differenz zwischen den thermischen Expansionskoeffizienten von Oxid und Legierung ab. Die thermische Spannung steigt mit einem Ansteigen der Differenz  $\Delta T$  zwischen den Temperaturen der Legierung während der Oxidation und nach dem Kühlen. Wenn die thermische Spannung größer wird als die Reißfestigkeit des Oxids, reißt die Beschichtung und blättert ab.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine günstigere Magnetkernvorrichtung zu schaffen, bei der die Anhaftung einer Oxidbeschichtung verbessert ist, und die die obengenannten Probleme des Standes der Technik löst.

Zur Lösung der Aufgabe weist eine Magnetkernvorrichtung nach vorliegender Erfindung auf:

einen aus einer magnetischen Legierung vom Fe-Ni-Typ gebildeten Kern;

eine NiO und FeO enthaltende Basisoxidschicht, die auf dem Kern ausgebildet ist;

eine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enthaltende Zwischenoxidschicht; und

eine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Oberflächenoxidschicht.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung einer Magnetkernvorrichtung nach vorliegender Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß ein aus einer magnetischen Legierung vom Fe-Ni-Typ gebildeter Kern bei 570°C oder einer höheren Temperatur in Sauerstoffgas, der (natürlichen) Atmosphäre oder Dampf wärmebehandelt wird, so daß auf dem Kern eine NiO und FeO enthaltende Basisoxidschicht ausgebildet wird, eine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enthaltende Zwischenoxidschicht auf der Basisoxidschicht ausgebildet wird, und eine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Oberflächenoxidschicht auf der Zwischenoxidschicht ausgebildet wird.

Erfindungsgemäß wird eine Oxidbeschichtung auf dem Kern in der in Fig. 1 gezeigten Struktur ausgebildet, indem man den Kern bei 570° oder darüber wärmebehandelt und allmählich abkühlt. Die so gebildete Oxidbeschichtung besitzt eine verbesserte Abriebfestigkeit. Ebenso besitzt sie günstige Hafteigenschaften, da sie keiner hohen Spannung beziehungsweise Belastung ausgesetzt ist.

Weitere Ziele, Merkmale und Vorteile vorliegender Erfindung werden aus nachfolgender Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen offenbart.

In den Zeichnungen zeigt

Fig. 1 eine Schnittansicht einer Magnetkernvorrichtung gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform, die bei 570°C oder darüber behandelt wurde;

Fig. 2 die Bestandteile einer Permalloy vom Fe-Ni-

Typ und ihrer Oxidbeschichtung nach dem Stand der Technik und ihre Gew.-%;

Fig. 3 die Beziehung zwischen dem Abriebverlust von Permalloykernen vom Fe-Ni-Typ und den Temperaturen, bei denen die Permalloykerne oxidiert wurden;

Fig. 4 eine Schnittansicht einer Magnetkernvorrichtung nach dem Stand der Technik, die als Kernmaterial eine magnetische Legierung vom Fe-Ni-Typ verwendet;

Fig. 5 Schichten im Fe-O-System;

Fig. 6 die mittleren thermischen Expansionskoeffizienten von Metallen, Permalloy und darauf hauptsächlich gebildeten Oxiden.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben.

Fig. 1 zeigt einen aus einer magnetischen Legierung vom Fe-Ni-Typ gebildeten Kern 1; eine aus NiO und FeO zusammengesetzte Basisoxidschicht 2; eine aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit-Schicht) zusammengesetzte Zwischenoxidschicht 3; und eine aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -Hämatit-Schicht) zusammengesetzte Oberflächenoxidschicht 4. Die drei Oxidschichten werden ausgebildet durch Wärmebehandlung des Kerns 1 in Sauerstoffgas, der Atmosphäre oder Dampf bei 570°C oder einer höheren Temperatur. Die Temperatur zur Ausbildung einer Oxidbeschichtung muß 570°C oder höher sein, um die Bildung von FeO (Wüstit-Schicht) und die Bildung einer im wesentlichen dicken, dichten und harten Beschichtung sicherzustellen. Wenn die Bildung einer Oxidbeschichtung bei einer Temperatur unterhalb 570°C durchgeführt wird, ist es wahrscheinlich, daß die Oxidbeschichtung eine Struktur haben wird wie in Fig. 4 gezeigt.

Fig. 4 zeigt einen aus einer magnetischen Legierung vom Fe-Ni-Typ gebildeten Kern 5; eine aus NiO zusammengesetzte Basisoxidschicht 6; eine aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit-Schicht) gebildete Zwischenoxidschicht 7; und eine aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hämatit-Schicht) zusammengesetzte Oberflächenoxidschicht 8. Die drei Oxidschichten werden gebildet durch Wärmebehandeln des Kerns 5 in Sauerstoffgas, der Atmosphäre oder in Dampf bei einer Temperatur unterhalb 570°C.

Bei einer Temperatur von 570°C oder darüber wird die aus einer NiO-Schicht und einer FeO-Schicht zusammengesetzte Basisoxidschicht 2 auf der Oberfläche des Kerns 1 aus Permalloy ausgebildet. Auf der Basisoxidschicht 2 werden die Zwischenoxidschicht 3 aus einer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht und die Oberflächenoxidschicht 4 aus einer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ausgebildet. Die ausgebildete Oxidbeschichtung wird im wesentlichen dick, dicht und hart. Fig. 5 zeigt, daß FeO (Wüstit-Schicht) im FeO-System bei einer Temperatur von 570°C oder darüber gebildet wird.

Um die Anhaftung der Oxidbeschichtung zu erhöhen, müssen innere Spannung und thermische Spannung ausgeschlossen werden. Wenn die Oxidations-Behandlung bei einer Temperatur unterhalb 570°C durchgeführt wird, wird kein FeO gebildet, und daher besitzt die Oxidbeschichtung günstige Hafteigenschaften. Wenn jedoch andererseits die Oxidationsbehandlung bei einer Temperatur von 570°C oder darüber durchgeführt wird, so daß FeO gebildet wird, muß die Kernoberfläche vor der Oxidationsbehandlung vorbehandelt werden, um innere Spannungen auszuschließen, die während der Oxidationsbehandlung verursacht werden können. Eine solche Vorbehandlung kann z. B. eine Ultraschallreinigung der Kernoberfläche und ein Wärmebehandeln in H<sub>2</sub> sein.

Entscheidender für das Ausschließen thermischer Spannung ist, daß die Magnetkernvorrichtung nach der

Wärmebehandlung bei einer vorbestimmten Temperatur nicht unter 570°C allmählich, nicht rasch abgekühlt werden muß. Für das Abkühlen der Magnetkernvorrichtung von der vorbestimmten Temperatur nicht unter 570°C auf 100°C müssen 20 min. oder mehr vorgesehen werden, um eine Anhaftung zu erreichen, die so groß ist wie die der Oxidbeschichtung, die bei unter 570°C gebildet wird und daher kein FeO aufweist.

Wie oben beschrieben, wird die Basisoxidschicht 2 aus einer NiO- und einer FeO-Schicht ausgebildet durch Wärmebehandeln des Kerns 1 bei 570°C oder darüber. Da die Oxidation von Ni nicht stark von der Menge an vorhandenem Sauerstoff abhängt, und da sich Ni-Oxid leicht mit metallischen Ionen mischt, ist es wahrscheinlich, daß sich die Basisoxid-Schicht aus einer FeO-Schicht und einer NiO-Schicht bei 570°C oder darüber bildet. Diese Basisoxidschicht 2 ermöglicht die Bildung einer dichten und harten Oxidbeschichtung mit hoher Abriebfestigkeit. Obwohl ein großer Unterschied zwischen den thermischen Expansionskoeffizienten der Schicht aus NiO und FeO und des Kerns 1 wahrscheinlich eine relativ große innere Spannung bewirkt und daher an sich ein Abblättern der Beschichtung begünstigt, erhöht das allmähliche Abkühlen nach der Oxidationsbehandlung die Anhaftung der Beschichtung an den Kern 1. So wird eine stabile Oxidbeschichtung erhalten.

Fig. 3 zeigt die Beziehung zwischen dem Abriebverlust von Kernen und den Oxidationstemperaturen, bei denen die Kerne aus Permalloy oxidiert werden, um darauf eine Oxidbeschichtung auszubilden. Wie in der Zeichnung gezeigt, verringert sich der Abriebverlust der Kerne in einem Temperaturbereich nicht unter 570°C.

Gemäß vorliegender Erfindung besteht eine Steigerung der Abriebfestigkeit und der Anhaftung der Oxidbeschichtung, welche bei üblichen aus magnetischen Legierungen vom Fe-Ni-Typ gebildeten Kernen beide nicht günstig sind. Eine erfindungsgemäße Magnetkernvorrichtung ist geeignet für einen Magnetkopfkern, der anwendbar ist für ein magnetisches Aufzeichnungsmedium hoher Koerzitivkraft.

#### Patentansprüche

1. Magnetkernvorrichtung, aufweisend:
  - einen aus einer magnetischen Legierung vom Fe-Ni-Typ gebildeten Kern (1),
  - eine auf dem Kern (1) ausgebildete NiO und FeO enthaltende Basisoxidschicht (2),
  - eine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enthaltende Zwischenoxidschicht (3), und
  - eine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Oberflächenoxidschicht (4).
2. Verfahren zur Herstellung einer Magnetkernvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus einer magnetischen Legierung vom Fe-Ni-Typ gebildeter Kern (1) dergestalt bei einer Temperatur von 570°C oder darüber in Sauerstoffgas, der Atmosphäre oder in Dampf wärmebehandelt wird, daß auf dem Kern (1) eine NiO und FeO enthaltende Basisoxidschicht (2) ausgebildet wird, auf der Basisoxidschicht (2) eine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enthaltende Zwischenoxidschicht (3) ausgebildet wird, und auf der Zwischenoxidschicht (3) eine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Oberflächenoxidschicht (4) ausgebildet wird.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

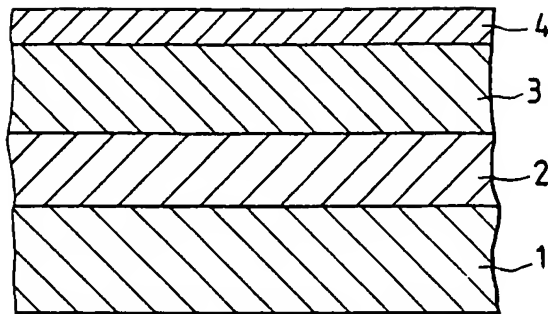


FIG. 2

Stand der Technik

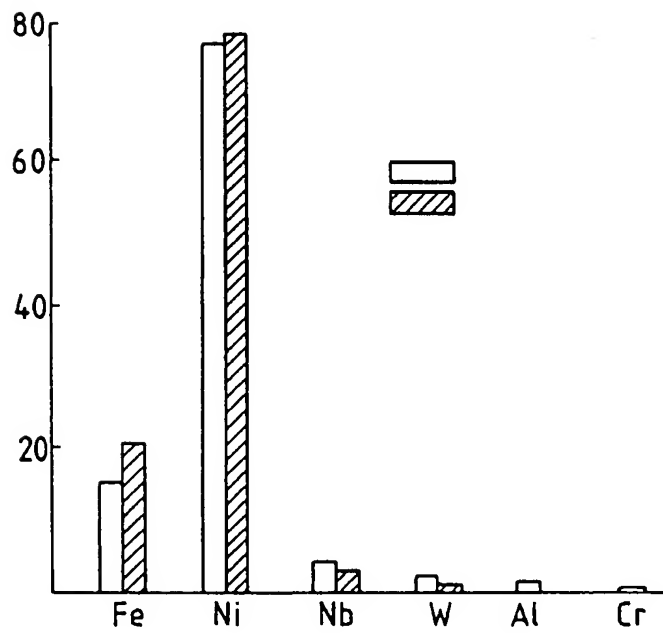


FIG. 3

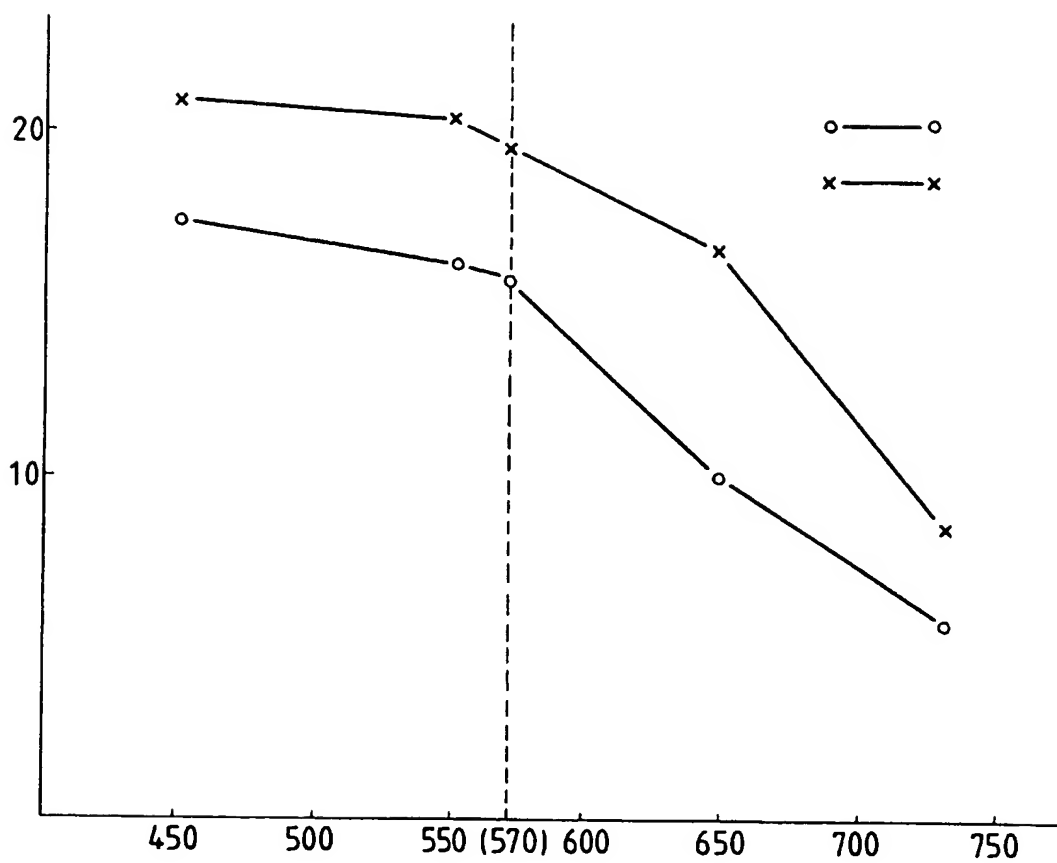


FIG. 4

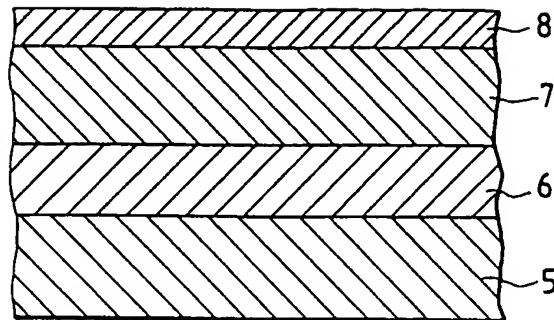


FIG. 5

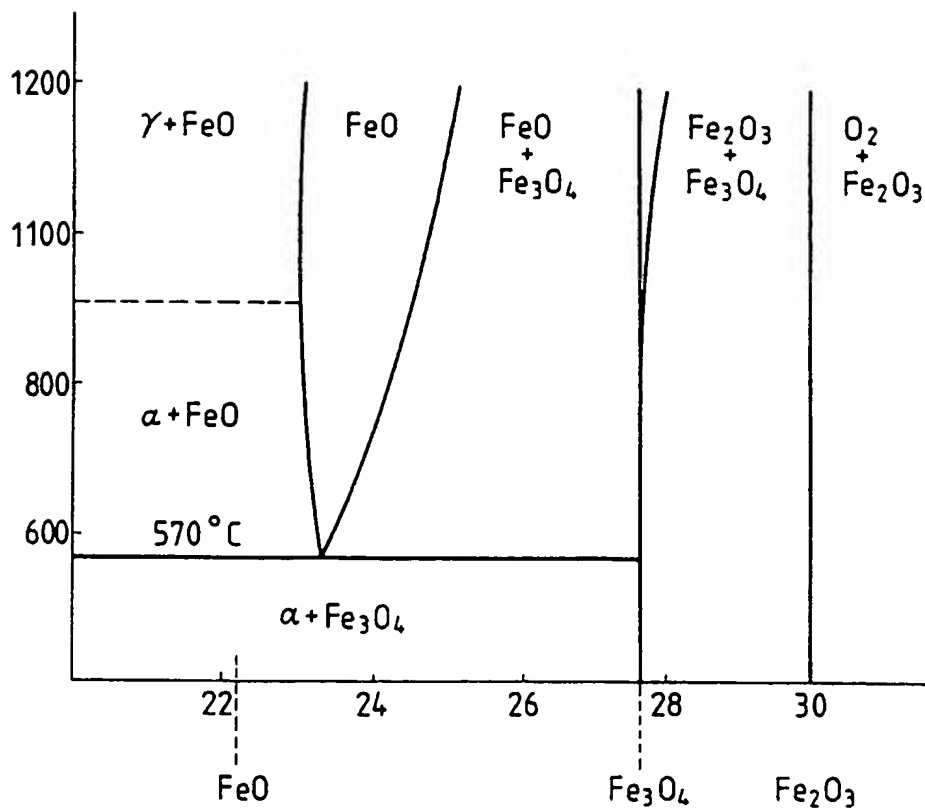


FIG. 6

		$\bar{\alpha} / K^{-1}$		$\bar{\alpha} / K^{-1}$
Fe	800	14.6	FeO	12.2
Ni	900	16.3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	16.6
Fe - Ni	1000	12.0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5
			NiO	17.1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**